ÜBER ALKOHOLYSE.
BEITRÄGE ZUR KINETIK DES MENTHONS.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER DOCTORWÜRDE

DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

VEREINIGTEN FRIEDRICHS-UNIVERSITÄT

HALLE-WITTENBERG

ACAD
LUGD.BAT
BIBL.

VORGELEGT VON

KARL MOHS

AUS **HALLE a. S.**

HALLE a. S.

DRUCK VON E. HARTMANN, BERLIN-FRIEDENAU

1908.

Nachstehende Arbeit habe ich im Laboratorium des Herrn Geheimen Regierungsrat Professor Dr. Volhard auf Veranlassung von Herrn Privatdozent Dr. Tubandt ausgeführt und im Dezember 1907 abgeschlossen.

Es sei mir gestattet auch an dieser Stelle Herrn Privatdozent Dr. Tubandt für seine anregende und liebenswürdige Unterstützung meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41544709_0067

Einleitung.

Die Alkoholyse, d. h. der beim Auflösen in Alkoholen eintretende Zerfall gewisser Salze in freie Basis (Alkoholate) und freie Säure ist ebenso wie die entsprechende hydrolytische Dissociation eine häufig vorkommende Erscheinung. Während nun aber zur quantitativen Bestimmung des Grades der Hydrolyse eine ganze Anzahl bewährter Methoden zur Verfügung stehen, ist die Messung der Alkoholyse mangels geeigneter Methoden häufig nur schwierig oder überhaupt nicht durchführbar. Im folgenden wird gezeigt werden, dass die Inversion des Menthons[1]) hier in recht zahlreichen Fällen nützliche Dienste zu leisten vermag. Ausser durch ihre relativ ausgedehnte Anwendbarkeit[2]) ist die neue Methode durch ausserordentliche Einfachheit und grosse Zuverlässigkeit in ihrer experimentellen Handhabung ausgezeichnet. Der Mitteilung meiner darnach ausgeführten Versuche möge hier zunächst eine kurze Wiedergabe der hauptsächlichsten Ergebnisse der Untersuchungen Tubandts über die Inversion des Menthons vorausgeschickt werden.

---

[1]) Tubandt, Liebigs Annalen 339, 41; 354, 259.
Vorländer, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 36, 273.

[2]) Die vorliegenden Untersuchungen beschränken sich zunächst auf die Alkoholyse von Salzen starker Basen und schwacher Säuren. Da die Inversion des Menthons jedoch auch durch starke Säuren bewirkt wird, wird die Methode ebenso zur Bestimmung der Alkoholyse von Salzen schwacher Basen und starker Säuren brauchbar sein. Dahingehende Untersuchungen sind im Gange.

Links-Menthon, ein mit der grossen Mehrzahl der organischen Lösungsmittel in jedem Verhältnis mischbarer optisch aktiver Körper, wird durch starke Basen und Säuren mit grosser Leichtigkeit in das rechtsdrehende Isomere übergeführt. Die Reaktion verläuft ohne jede Störung und lässt sich im Polarimeter in ihrer Geschwindigkeit bequem und sicher messend verfolgen. Der Vorgang ist umkehrbar, er führt zu einem Gleichgewichtsgemisch, in welchem die Menge des Rechts-Menthons überwiegt. Das Gleichgewicht ist abhängig von der Temperatur und der Natur des Lösungsmittels, unabhängig dagegen von Natur und Konzentration des Invertirungsmittels sowie von der Menge des angewandten Menthons.

Die Inversionsgeschwindigkeit ist bei Anwendung von Alkoholaten als Katalysatoren deren Konzentration proportional, ausgenommen sind nur starke Verdünnungen (unter 0,005-n.), bei denen die Geschwindigkeit relativ kleiner ist; die katalytische Wirkung der Säuren ist dagegen im allgemeinen ihrer Konzentration nicht proportional, bei starken Säuren, wie Chlorwasserstoff nimmt sie erheblich schneller, bei schwächeren, wie Pikrinsäure langsamer zu als die Konzentrationen der Invertirungsmittel[1]), schwache Säuren (wie Essigsäure) bewirken in verdünnter Lösung überhaupt keine messbare Inversion. Derselbe Unterschied zwischen Basen und Säuren tritt hinsichtlich des Einflusses der Gegenwart von Neutralsalzen auf die Inversionsgeschwindigkeit hervor. Bei der Inversion durch Alkoholate verhalten sich Neutralsalze vollkommen indifferent, während sich bei den Säuren ein erheblicher Einfluss geltend macht und zwar wiederum bei starken und schwächeren Säuren in verschiedener Richtung: bei Chlorwasserstoffsäure wird die Inversionsgeschwindigkeit durch Anwesenheit ihrer Neutralsalze ziemlich beträchtlich erhöht, bei Pikrinsäure dagegen erniedrigt. Sowohl hinsichtlich der Konzentration als auch der Gegenwart von Neutralsalzen lassen sich hier bei der

[1]) Nur in einigen wenigen Lösungsmitteln konnte Tubandt eine annähernde Proportionalität zw. Reaktionsgeschwindigkeit und Säurekonzentration konstatiren. Liebigs Annalen 354; 259.

Inversion des Menthons durch Säuren also dieselben noch unerklärten Erscheinungen konstatiren, wie sie in wässriger Lösung bei der Katalyse der Ester, bei der Zuckerinversion usw. beobachtet worden sind.

Ganz ausserordentlich ist der Einfluss, den die Natur des Lösungsmittels auf die Inversionsgeschwindigkeit des Menthons ausübt. An einer grossen Anzahl von Lösungsmitteln und Lösungsmittelgemengen fand Tubandt, dass bei homologen Reihen organischer Flüssigkeiten, namentlich Alkoholen, die höher molekularen, schlechter dissociirenden Glieder, die Inversionsgeschwindigkeit erheblich stärker beschleunigen als die niedrigeren, besser dissociirenden. Eine streng gültige Regel liess sich jedoch nicht auffinden; namentlich Lösungsmittelgemische zeigen ein ganz eigentümliches, noch nicht näher erklärbares Verhalten [1]).

I. Bestimmung der alkoholytischen Konstante der Natriumsalze schwacher Säuren in verschiedenen Alkoholen.

Für die hydrolytische Zerlegung von Salzen in wässriger Lösung gilt die Relation

$$\frac{C_{\text{Säure}} \times C_{\text{Base}}}{C_{\text{Salz}}} = \text{Konst};$$

in welcher C Säure, C Base, C Salz die Konzentrationen von freier Säure, freier Base und unzerlegtem Salz bedeuten. Mit Hilfe der Menthoninvertirungsmethode gelang es Tubandt, den Nachweis zu führen, dass dasselbe Massenwirkungsgesetz auch für die Alkoholyse in absolut-aethylalkoholischer

[1]) Vergleiche Liebigs Annalen 354; 288.

Lösung Gültigkeit hat. Seine ausführlicher namentlich mit dem Natriummalonester angestellten Versuche erstrecken sich sowohl auf Lösungen aequivalenter Mengen von Säure (Malonsäurediaethylester) und Base (Na O C_2 H_5) bei verschiedener Verdünnung, als auch auf solche mit überschüssiger Säure, bezw. überschüssiger Base in verschiedenen Mengenverhältnissen. In allen Fällen ergab sich für die alkoholytische Konstante des Malonestersalzes derselbe Wert. Dieser Befund war besonders auch insofern interessant, als er zeigte, dass dem Aethylalkohol gerade wie dem Wasser eine ganz bestimmte Dissociation in die Ionen $H^{\cdot}$ und O C_2 H_5' zukommt, da die alkoholytische Konstante sich ja als Quotient der Dissociationskonstanten des als Lösungsmittel dienenden Alkohols und der schwachen Säure des alkoholytisch zerlegten Salzes darstellen lässt. Vielleicht ist mit diesen Versuchen auch die quantitative Bestimmung dieser Dissociation des Alkohols, nämlich durch Kombination der Inversionsdaten mit anderen Grössen, etwa der Leitfähigkeit solcher schwachen Säuren in alkoholischer Lösung dem Experimente näher gerückt.

Was nach diesen Versuchen für den Aethylalkohol zutrifft, durfte auch bei anderen Alkoholen erwartet werden. Ich habe nun zunächst zu ermitteln gesucht, in welcher Weise der Grad der alkoholytischen Aufspaltung ein und desselben Salzes sich mit wachsendem Molekulargewicht der als Lösungsmittel dienenden Alkohole ändert. Namentlich bei den höheren Homologen, die wie schon der Amylalkohol sonst nur noch als sehr schwach dissociirende Medien erscheinen, beanspruchen derartige Versuche besonderes Interesse. An drei verschiedenen Salzen, Natriumaethylacetessigester, Natriumaethylsulfhydrat und Natriumphenolat habe ich die alkoholytische Wirkung von fünf Alkoholen, Methyl-, Aethyl-, n- Propyl-, Isobutyl- und Isoamylalkohol quantitativ bestimmt und die bezüglichen alkoholytischen Konstanten K berechnet. Es durfte von vornherein erwartet werden, dass die Menge des alkoholytisch aufgespaltenen Salzes mit abnehmender Dissociationskraft der verschiedenen Alkohole,

also mit wachsendem Molekulargewicht abnehmen, die Konstante für dasselbe Salz also immer kleiner werden musste. Bei Propyl-, Butyl- und Amylalkohol habe ich mich auf Versuche mit Lösungen aequivalenter Mengen von Säure und Base bei verschiedenen Verdünnungen beschränkt, beim Methyl- und Aethylalkohol dagegen auch Lösungen nicht aequivalenter Mengen der beiden Salzkomponenten mit in die Untersuchung einbezogen.

Ausgangsmaterialien: Die Ausgangsmaterialien wurden stets vor den Versuchen sorgfältig gereinigt und getrocknet. Es gelingt dies beim Links-Menthon schon vollkommen durch einmalige Destillation im Vacuum. Die Alkohole, reinste Präparate des Handels, wurden mehrere Tage lang über gebranntem Kalk am Rückflusskühler zum schwachen Sieden erhitzt und dann unter Abtrennung eines reichlichen Vorlaufes bei Feuchtigkeitsabschluss destilliert. Die so erhaltenen Alkohole, namentlich Methyl- und Aethylalkohol, enthalten noch geringe Spuren von Wasser, die bei diesen Versuchen[1]) jedoch keinen merkbaren Einfluss ausüben. Der Aethylacetessigester wurde durch mehrmalige Destillation im Vacuum, Phenol und Aethylmerkaptan durch Destillation über gebranntem Kalk gereinigt.

Versuchsanordnung: Die Ausführung der Versuche geschah in der Weise, dass in einem 50 ccm-Kölbchen 4 g Links-Menthon mit den entsprechenden Mengen alkoholischer Lösungen von Natriumalkoholat und Säure (Ester, Merkaptan, Phenol), von denen unmittelbar vorher gewöhnlich $^1/_{10}$-Normallösungen hergestellt wurden, versetzt und mit den bezüglichen Alkoholen bis zur Marke aufgefüllt wurden, sodass die Lösungen die bei den einzelnen Versuchen angegebene Konzentration hatten. Die Versuchstemperatur, auf die alles vorher vorgewärmt wurde, betrug 20^0. Die erste Ablesung am Polarisationsapparat geschah zwecks Ausgleichs kleiner

[1]) Vergleiche dagegen die Versuche Tubandt's über die Inversion des Menthons in Gegenwart von Säuren, bei denen die geringsten Spuren von Wasser einen ausserordentlich stark verzögernden Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit ausüben. Liebigs Annalen 354, 292.

Temperaturdifferenzen 5—10 Minuten nach dem Einfüllen der Lösungen in die Beobachtungsröhren.

In den Tabellenbedeuten t die Zeit in Minuten, gerechnet von der ersten Ablesung an, x den in den zugehörigen Zeiten durchlaufenen Invertirungswinkel, bezogen auf 100 mm Flüssigkeitsschicht und Natriumlicht; k und k, sind die Geschwindigkeitskonstanten der reversiblen Reaktion (Links-Menthon $\rightleftarrows$ Rechts-Menthon), sie enthalten nicht die natürlichen, sondern die Briggs'schen Logarithmen; K bedeutet die alkoholytische Konstante, A die Menge des alkoholytisch gespaltenen Salzes.

Bei diesen Versuchen ist die beobachtete Inversionsgeschwindigkeit ein direktes Mass für den Grad der Salzbildung aus Säure und Base bezw. die Menge des unter den gegebenen Bedingungen alkoholytisch zerlegten Salzes. Die Inversionsgeschwindigkeit ist einzig und allein bedingt durch die Menge des freien Alkoholates; freie Säure und unzerlegtes Salz sind hier auf die Geschwindigkeitskonstanten ohne jeden Einfluss.[1])

In einzelnen Fällen, so bei der Alkoholyse des Natriumaethylsulfhydrats führe ich die Parallelversuche mit an, um einen Einblick in die Grösse der Versuchsfehler zu ermöglichen.

Die Berechnung der Versuchsergebnisse geschah in der folgenden Weise:

Für die Inversion des Menthons,

Links-Menthon $\rightleftarrows$ Rechts-Menthon,

gilt die Gleichung einer unimolekularen, umkehrbaren Reaktion

$$\frac{d\,x}{d\,t} = k\,(a-x) - k,\,(a' + x)$$

aus der sich durch Integration und Umformung die Summe der Geschwindigkeitskonstanten $(k + k,)$ ergibt als

$$k + k, = \frac{1}{t} \ln \frac{\xi}{\xi - x}$$

darin bedeuten x die in den zugehörigen Zeiten umgesetzten Mengen Links-Menthon und ξ den dem Gleichgewicht entsprechenden Wert von x; beide Grössen können rechnerisch

[1]) Liebigs Annalen 339, 56.

direkt durch die bezüglichen Invertirungswinkel ausgedrückt werden.[1])

Aus den Geschwindigkeitskonstanten ergeben sich die alkoholytischen Konstanten auf folgendem Wege:

Ist $(k + k_1)_0$ die Summe der Geschwindigkeitskonstanten der Inversion für die gegebene Alkoholatkonzentration, $k + k_1$ der entsprechende Wert für die Gegenwart von Alkoholat und Säure, so kann man setzen:

$\frac{k + k_1}{(k + k_1)_0}$ gleich der Konzentration des freien Alkoholates,

$1 - \frac{k + k_1}{(k + k_1)_0}$ gleich der Menge des unzersetzten Salzes, und

$n - \left(1 - \frac{k + k_1}{(k + k_1)_0}\right)$ gleich der Konzentration der freien Säure,

wobei n die Anzahl der Moleküle der Säure bedeutet, die in der Lösung auf ein Molekül Alkoholat kommt. Bezeichnet ferner V die Verdünnung in Liter/Gramm-Aequivalenten, so ist nach obiger Beziehung:

$$K = \frac{(k + k_1) \cdot [(k + k_1)_0 \cdot (n - 1) + (k + k_1)]}{V \cdot \{(k + k_1)_0 \cdot [(k + k_1)_0 - (k + k)_1]\}}$$

oder wenn Alkoholat und Säure in der Lösung in aequivalenter Menge vorhanden sind:

$$K = \frac{(k + k_1)^2}{V \cdot \{(k + k_1)_0 \cdot [(k + k_1)_0 - (k + k_1)]\}}$$

Bei dieser Berechnung ist angenommen worden, dass die Inversionsgeschwindigkeit der Konzentration des jeweils vorhandenen freien Alkoholates proportional ist, was bei den verwendeten Konzentrationen sicher keinen erheblichen Fehler bedeutet; für Aethylat, für welches Tubandt früher die Beziehung zwischen $(k + k_1)$ und c auch bei niederen Konzentrationen experimentell ermittelt hat, sind die betreffenden Werte der dafür konstruirten Kurve (Liebigs Annalen 339, 54) entnommen.

---

[1]) Annalen 339; 47.

1. Natrium-Aethylacetessigester.

Methylalkohol.

1. Methylat : 0,02-n
Ester : —

t	x	$(k+k_1)_0$
10	16,3	0,00306
20	31,3	301
30	46,8	312
40	57,3	300
50	71,3	304
60	84,0	301
70	95,4	312
80	104,5	308
90	112,7	300
∞	241,4	—

$(k+k_1)_0 = 0{,}0031$

2. Methylat : 0,02-n
Ester : 0,02-n

t	x	$k+k_1$
20	27	0,00284
40	51	286
60	73	292
80	92	293
100	105	282
120	120	285
∞	220	—

$k+k_1$ 0,0029
$(k+k_1)_0$ 0,0031
A = 93,54 %
K = 0,27

3. Methylat : 0,04-n
Ester : 0,04-

t	x	$k+k_1$
15	44	0,00560
30	80	558
45	109	553
60	136	568
75	155	560
105	186	564
∞	250	—

$k+k_1$ 0,0056
$(k+k_1)_0$ 0,0063
A = 89,00 %
K = 0,28

4. Methylat : 0,08-n
Ester : 0,08-n

t	x	$k+k_1$
5	23	0,0103
10	44	103
15	63	104
25	100	102
30	109	104
45	137	103
55	151	102
65	164	104
∞	208	—

$k+k_1 = 0{,}0103$
$(k+k_1)_0 = 0{,}0126$
A = 81,74 %
K = 0,29

5. Methylat : 0,04-n
Ester : 0,02-n

t	x	$k+k_1$
15	42	0,0053
30	79	55
45	105	53
60	131	53
75	147	51
90	166	52
∞	251	—

$k+k_1 = 0{,}0053$
$(k+k_1)_0 = 0{,}0063$
A = 70,96 %
K = 0,28

Mittel: K = 0,28

6. Methylat : 0,04-n
Ester : 0,08-n

t	x	$k+k_1$
15	34	0,00413
30	63	410
45	88	409
60	111	415
75	130	412
90	146	410
105	160	408
∞	255	—

$k+k_1 = 0{,}0041$
$(k+k_1)_0 = 0{,}0063$
A = 65,09 %
K = 0,27

Aethylalkohol.

1. Aethylat : 0,02-n
Ester : —

t	x	$(k+k_1)_0$
15	58	0,00833
30	100	813
45	133	822
60	158	817
75	173	820
90	190	228
∞	232	—

$(k+k_1)_0 = 0{,}0082$

2. Aethylat : 0,02-n
Ester : 0,02-n

t	x	$k+k_1$
15	33	0,00423
30	60	410
45	85	415
60	106	415
75	122	404
90	140	414
∞	243	—

$k+k_1 = 0{,}0041$
$(k+k_1)_0 = 0{,}0082$
$A = 50{,}00\,\%$
$K = 0{,}010$

3. Aethylat : 0,04-n
Ester : 0,04-n

t	x	$k+k_1$
15	49	0,00677
30	88	679
45	118	672
60	145	681
75	162	677
90	176	666
∞	235	—

$k+k_1 = 0{,}0067$
$(k+k_1)_0 = 0{,}0164$
$A = 40{,}86\,\%$
$K = 0{,}011$

4. Aethylat : 0,02-n
Ester : 0,01-n

t	x	$k+k_1$
15	46	0,00597
30	79	558
45	113	590
60	136	579
75	156	578
90	172	575
105	187	585
∞	247	—

$k+k_1 = 0{,}0058$
$(k+k_1)_0 = 0{,}0082$
$A = 41{,}46\,\%$
$K = 0{,}010$

5. Aethylat : 0,02-n
Ester : 0,04-n

t	x	$k+k_1$
15	23	0,00257
30	44	257
45	63	255
60	80	254
75	96	253
90	111	254
∞	271	—

$k+k_1 = 0{,}0025$
$(k+k_1)_0 = 0{,}0082$
$A = 30{,}49\,\%$
$K = 0{,}011$

Im Mittel: $K = 0{,}010$

Propylalkohol.

1. Propylat : 0,02-n

Ester : —

t	x	$(h+k,)_0$
15	51	0,0110
30	87	110
45	107	109
60	126	112
75	136	110
90	144	111
∞	160	—

$(k+k,)_0 = 0,0110$

2. Propylat : 0,02-n

Ester : 0,02-n

t	x	k+k,
15	33	0,00419
30	62	422
45	88	430
60	110	432
75	127	423
90	142	418
∞	245	—

$k+k, = 0,0042$

$(k+k,)_0 = 0,0110$

$A = 38,18\%$

$K = 0,0048$

3. Propylat : 0,04-n

Ester : 0,04-n

t	x	k+k.;
15	49	0,00667
30	89	678
45	120	677
60	143	665
75	163	669
90	175	641
∞	238	—

$k+k, = 0,0067$

$(k+k,)_0 = 0,0220$

$A = 30,50\%$

$K = 0,0053$

Mittel: $K = 0,0050$

Isobutylalkohol.

1. Isobutylat : 0,02-n

Ester : —

t	x	$(k+k,)_0$
15	92	0,0149
30	147	149
45	180	150
60	198	149
∞	228	—

$(k+k,)_0 = 0,0149$

2. Isobutylat : 0,02-n

Ester : 0,02-n

t	x	k+k,
15	29	0,00347
30	55	348
45	79	355
60	98	348
75	116	348
90	132	348
120	157	342
150	180	349
∞	257	—

$k+k, = 0,0035$

$(k+k,)_0 = 0,0149$

$A = 23,49\%$

$K = 0,0015$

3. Isobutylat : 0,04-n

Ester : 0,04-n

t	x	k+k,
15	47	0,00580
30	86	583
45	117	580
60	143	581
75	166	593
90	182	585
∞	259	—

$k+k, = 0,0058$

$(k+k,)_0 = 0,0298$

$A = 19,46\%$

$K = 0,0019$

Mittel: $K = 0,0017$.

Isoamylalkohol.

1. Isoamylat : 0,02-n
Ester : —

t	x	$(k+k_r)_0$
15	90	0,0162
30	141	161
45	171	162
60	187	160
75	194	160
90	195	162
∞	209	—

$(k+k_r)_0 = 0{,}0162$

Mittel: $K = 0{,}0013$.

2. Isoamylat : 0,02-n
Ester : 0,02-n

A	x	$k+k_r$
15	280,	00337
30	52	330
45	74	331
60	96	342
75	112	335
90	127	333
120	153	332
∞	255	—

$k+k_r = 0{,}0033$
$(k+k_r)_0 = 0{,}0162$
$A = 20{,}37\ \%$
$K = 0{,}0011$

3. Isoamylat : 0,04-n
Ester : 0,04-n

t	x	$k+k_r$
30	75	0,00586
45	104	601
60	120	588
75	145	600
90	160	600
∞	225	—

$k+k_r = 0{,}0060$
$(k+k_r)_0 = 0{,}0324$
$A = 18{,}52\ \%$
$K = 0{,}0016$

2) Natrium-Aethylsulfhydrat.

Methylalkohol.

1. Methylat : 0,02-n
Merkaptan : 0,02-n

t	x	$k+k_r$
15	12	0,00151
30	24	150
45	35	149
60	45	150
75	55	150
90	—	—
∞	242	—

$k+k_r = 0{,}0015$
$(k+k_r)_0 = 0{,}0031$
$A = 48{,}39\ \%$
$K = 0{,}0091$

2. Methylat : 0,02-n
Merkaptan : 0,02-n

t	x	$k+k_r$
15	12	0,00146
30	24	150
60	46	150
90	66	151
120	83	149
∞	245	—

$k+k_r = 0{,}0015$
$(k+k_r)_0 = 0{,}0031$
$A = 48{,}39\ \%$
$K = 0{,}0091$

Aethylalkohol.

1. Aethylat : 0,02-n
Merkaptan : 0,02-n

t	x	k+k,
15	17	0,00223
30	33	225
45	47	221
60	60	220
75	73	222
90	84	220
∞	229	—

$k+k_1 = 0{,}0022$
$(k+k_1)_0 = 0{,}0082$
$A = 26{,}83\ \%$

2. Aethylat : 0,02-n
Merkaptan : 0,02-n

t	x	k+k,
15	17	0,00219
30	33	221
60	61	224
90	86	222
120	106	219
∞	212	—

$k+k_1 = 0{,}0022$
$(k+k_1)_0 = 0{,}0082$
$A = 26{,}83\ \%$
$K = 0{,}0019$
$K = 0{,}0019$

Isobutylalkohol.

1. Isobutylat : 0,02-n
Merkaptan : 0,02-n

t	x	k+k,
15	20	0,00248
30	40	257
45	57	257
60	73	257
75	87	256
90	100	254
∞	244	—

$k+k_1 = 0{,}00257$
$(k+k_1)_0 = 0{,}0110$
$A = 23{,}65\ \%$
$K = 0{,}00072$

2. Isobutylat : 0,02-n
Merkaptan : 0,02-n

t	x	k+k,
15	21	0,00257
30	40	255
60	78	272
90	103	259
120	126	258
150	147	259
∞	248	—

$k+k_1 = 0{,}0026$
$(k+k_1)_0 = 0{,}0110$
$A = 23{,}65\%$
$K = 0{,}00073$

Isoamylalkohol.

1. Isoamylat : 0,02-n
Merkaptan : 0,02-n

t	x	k+k,
15	20	0,00274
30	38	273
45	54	271
60	69271	
75	83	273
90	96	275
∞	221	—

$k+k_1 = 0{,}0027$
$(k+k_1)_0 = 0{,}0160$
$A = 16{,}90\%$
$K = 0{,}00068$

2. Isoamylat : 0,02-n
Merkaptan : 0,02-n

t	x	k+k,
15	22	0,00272
30	42	272
45	60	270
60	77	273
75	92	272
90	106	273
∞	245	—

$k+k_1 = 0{,}0027$
$(k+k_1)_0 = 0{,}0160$
$A = 16{,}90\%$
$K = 0{,}00068$

3) Natrium-Phenolat.

1. Methylalkohol.
Methylat : 0,02-n
Phenol : 0,02-n

t	x	k+k,
15	9	0,00107
45	24	98
75	41	104
105	52	97
135	65	97
∞	249	—

$k+k_1 = 0{,}0010$
$k+k_1 = 0{,}0031$
$A = 32{,}25\%$
$K = 0{,}0031$

2. Aethylalkohol.
Aethylat : 0,02-n
Phenol : 0,02-n

t	x	k+k,
15	15	0,00090
45	46	92
75	75	92
105	109	101
135	131	97
∞	508	—

$k+k_1 = 0{,}00094$
$(k+k_1)_0 = 0{,}0082$
$A = 11{,}47\%$
$K = 0{,}00070$

In der folgenden Tabelle sind die Alkoholysenkonstanten K der verschiedenen Alkohole für die drei untersuchten Salze, sowie die Mengen (A) des alkoholytisch aufgespaltenen Salzes in 0,02-n Lösung (Säure und Base in aequivalenten Mengen) zusammengestellt:

	Na-Aethylacet-essigester		Na-Aethylsulf-hydrat		Na-Phenolat	
Alkohol	K	A	K	A	K	A
Methyl-	0,28	93,54	0,0090	48,39	0,0031	32,25
Aethyl-	0,010	50,00	0,0019	26,83	0,00070	11,47
Propyl-	0,0050	38,18	—	—	—	—
Isobutyl-	0,0017	23,49	0,00073	23,65	—	—
Isoamyl-	0,0013	20,37	0,00068	16,89	—	—

Die Versuche lassen erkennen, dass das genannte Massenwirkungsgesetz nicht nur für den Aethylalkohol, sondern auch für die übrigen Alkohole Gültigkeit hat. Die für verschiedene Konzentrationen ermittelten Konstanten für Butyl- und Amylalkohol zeigen zwar keine besonders gute Übereinstimmung, mutmasslich weil die der Berechnung zu Grunde gelegte, experimentell nicht näher nachgeprüfte Annahme einer Proportionalität zwischen $k - k$, und der Konzentration des freien Alkoholates nicht genau zutrifft; immerhin deuten sie darauf hin, dass auch den schlechtdissociirenden Alkoholen, wie Butyl- und Amylalkohol noch eine genau definierte, wenn auch sehr kleine Dissociation in die Ionen $H^{\cdot}$ und $O\,C_4\,H_9'$, bezw. $O\,C_5\,H_{11}'$ zugeschrieben werden muss.

Vergleicht man die alkoholytischen Konstanten, die sich bei den verschiedenen Alkoholen für ein und dasselbe Salz ergeben, so findet man, dass die des Methylalkohols die bei weitem grösste ist, und dass die der anderen Alkohole mit wachsendem Molekulargewicht also mit abnehmendem Dissociationsvermögen des Lösungsmittels, rasch ab-

nehmen. Während in Methylalkohol in 0,02-normaler Lösung das Natriumacetessigestersalz zum Beispiel fast vollständig zerlegt wird, ist in Aethylalkohol nur etwa die Hälfte, in Amylalkohol sogar nur noch ein Fünftel des Salzes in freie Base und freie Säure aufgespalten. Der Unterschied der Konstanten ist am grössten bei den ersten Gliedern der Reihe, während die der höheren Alkohole sich immer mehr einander nähern, die Konstanten von Isobutyl- und Isoamylalkohol unterscheiden sich nur noch sehr wenig von einander.

Es darf nicht unterlassen werden zu erwähnen, dass streng genommen beim Aethylacetessigester die erhaltenen Konstanten eigentlich nicht vergleichbar sind, denn nach Conrad[1]) und Purdie[2]) wird beim Vermischen eines Säureäthers mit der alkoholischen Lösung selbst geringer Mengen eines Metallalkoholates das Oxyalkyl des Esters mehr oder minder vollständig durch dasjenige des betreffenden Alkohols ersetzt, sodass bei den Inversionsversuchen eigentlich bei jedem Alkohol ein anderer Ester vorliegt, also auch ein anderes Salz alkoholysirt wird. Dem praktischen Vergleich der Resultate dürfte dieser Umstand jedoch kaum im Wege stehen, da man annehmen darf, dass, da bei einer tatsächlichen Umsetzung zwischen Ester und Alkoholat, durch das Eintreten des höheren Alkyls der Säurecharakter des Esters eher geschwächt als vergrössert werden wird, keinesfalls also an der Reihenfolge der Alkoholysenkonstanten in den verschiedenen Alkoholen etwas geändert wird. Übrigens liegen im Aethylsulfhydrat und im Phenol zwei Säuren vor, die in den verschiedenen Alkoholen keine Veränderung erleiden, und die doch zu demselben Resultate führen.

---

[1]) Zeitschrift für phys. Chemie 7; 279.

[2]) Ber. der d. ch. Ges. 20. 1555.

Alkoholyse in Aethylalkohol-Benzolgemischen.

In gleicher Weise wie bei den verschiedenen Alkoholen mit abnehmender Dissociationskraft derselben sich der Grad der alkoholytischen Zerspaltung von Salzen vermindert, wird eine solche Verminderung natürlich auch in ein und demselben Alkohol eintreten müssen, wenn man ihn teilweise durch ein nicht dissociirendes Medium, etwa durch Benzol ersetzt. Die folgenden Versuche werden quantitativ erkennen lassen, wieviel diese Verminderung der alkoholytischen Wirkung eines Alkohols bei verschiedenen Benzolgehalten beträgt. Die Versuche sind mit dem Aethylacetessigsäureaethylestersalz in Aethylalkohol-Benzolgemischen angestellt.

Aethylalkohol-Benzolgemische.

1. 33,3 % Benzol
Aethylat : 0,02-n
Ester : 0,02-n

t	x	k+k,
15	16	0,00233
30	31	235
45	44	231
60	57	233
75	68	231
90	80	236
∞	207	—

$k+k_1 = 0{,}0023$
$(k+k_1)_0 = 0{,}0058$
$K = 0{,}0083$

2. 66,7 % Benzol
Aethylat : 0,02-n
Ester : 0,02-n

t	x	k+k,
15	14	0,00199
30	27	198
45	38	192
60	50	196
75	61	198
90	70	195
105	82	204
300	156	195
∞	211	—

$k+k_1 = 0{,}0020$
$(k+k_1)_0 = 0{,}0069$
$K = 0{,}0024$

3. 90,9 % Benzol
Aethylat : 0,02-n
Ester : 0,02-n

t	x	k+k,
15	18	0,0031
30	34	30
45	50	31
60	62	31
75	73	30
90	83	30
∞	180	—

$k+k_1 = 0{,}0030$
$(k+k_1)_0 = 0{,}0172$
$K = 0{,}00074$

Zusammenstellung.

% Benzol	K
0	0,011
33,3	0,0083
66,6	0,0024
91,0	0,00074

Wird der Alkohol allmählich durch Benzol ersetzt, so tritt eine regelmässige Abnahme der alkoholytischen Wirkung ein. Für die ersten Prozente ist die Abnahme relativ kleiner als bei weiterem Benzolzusatz. Bei Ersatz eines Drittels des Alkohols durch Benzol in 0,02-n Lösung wird die Menge des zerlegten Aethylacetessigestersalzes von 50 % auf ungefähr 40 %; bei Zusatz von zwei Dritteln Benzols auf 29 % und bei einem Benzolgehalt von 90 % auf etwa 17 % vermindert, das heisst also, in einem Gemisch von 1 Teil Aethylalkohol und 9 Teilen Benzol zum Beispiel ist nur der dritte Teil derjenigen Salzmenge in freie Säure und freie Base zerlegt, die in absolutem Alkohol vollständige Alkoholyse erleidet. Diese Tatsachen finden im folgenden eine Nutzanwendung.

Bestimmung des Säurecharakters organischer Verbindungen.

Vorländer und Tubandt haben die Inversion des Menthons durch Natriumalkoholat dazu benutzt, den Säurecharakter organischer Verbindungen mit schwach sauren Eigenschaften (Alkohole, Ester, Phenole, Oxime, Merkaptane, Imide usw.) zu bestimmen, indem eine bekannte Menge Natriumalkoholat mit der aequivalenten Menge des zu prüfenden Körpers in absolutalkoholischen Lösungen zusammengemischt und die Inversionsgeschwindigkeit des Menthons in Gegenwart dieses Gemisches ermittelt wurde. Eine Abnahme der Inversionsgeschwindigkeit gegenüber dem bloss mit Alkoholat erhaltenem Werte deutete das Vorliegen einer Verbindung mit sauren Eigenschaften an, der Grad der daraus berechneten Salzbildung gestattete einen Schluss auf die relative Stärke solcher Verbindungen als Säuren zu ziehen. Natürlich mussten sich bei dieser Versuchsanordnung alle diejenigen Verbindungen der Charakterisirung als Säuren entziehen, die so schwach sauer sind, dass ihre Natriumsalze in alkoholischer Lösung vollständig alkoholytisch zerlegt werden. Eine solche Verbindung liegt beispielsweise im Acetanilid vor. Von diesem ist tatsächlich ein Natriumsalz bekannt, das in Benzol völlig beständig ist, von Wasser jedoch und, wie der Inversionsversuch zeigte[1]), auch von absolutem Aethylalkohol, vollkommen zerlegt wird. Die starke Verminderung der alkoholytischen Wirkung, welche nach den vorhergehenden Versuchen ein Alkohol durch Zusatz grosser Mengen von Benzol erfährt, liess erwarten, dass es möglich sein würde, mit Hilfe der Menthoninvertirung unter Anwendung solcher Alkohol-Benzolgemische den Säurecharakter auch von Stoffen mit so ausserordentlich schwach sauren Eigenschaften nachweisen zu können. Günstig für diese Versuche muss auch der Umstand erscheinen, dass in Alkohol-Benzolgemischen mit hohem Benzolgehalt die Inversionsgeschwindigkeit weit grösser[2]) ist

[1]) Liebigs Annalen 339; 78.
[2]) Liebigs Annalen 354; 276.

als in reinem Alkohol, das Verschwinden kleiner Alkoholatmengen sich also mit entsprechend grösserer Schärfe zu erkennen geben muss. Der Versuch bestätigte die Erwartung. Natürlich wird man Gemische mit möglichst hohem Benzolgehalt verwenden; wie hoch man damit gehen kann, wird durch die Löslichkeit der zu untersuchenden Substanz, beziehungsweise ihres Natriumsalzes bestimmt. Für das Acetanilid habe ich ein Gemisch mit etwa 85% Benzol angewandt. Die folgenden Tabellen stellen die beobachtete Inversionsgeschwindigkeit mit 0,02-n Natriumaethylat allein, und nach Zusatz der aequivalenten Menge Acetanilid dar.

Aethylalkohol-Benzolgemisch.
Acetanilid.

1. Aethylat : 0,02-n
Acetanilid : —

t	x	k+k,
10	47	0,0138
20	81	137
30	106	137
40	124	139
50	138	140
60	147	137
∞	173	—

k+k, = 0,0138

2. Aethylat : 0,02-n
Acetanilid : 0,02-n

t	x	k+k,
10	47	0,0129
20	83	131
30	109	131
40	128	130
50	142	130
60	153	131
75	164	131
∞	183	—

k+k, = 0,0130

Es wird also in der Tat eine, wenn auch geringe, doch immerhin deutlich erkennbare Verlangsamung der Reaktionsgeschwindigkeit beobachtet, die nur auf Salzbildung zurückgeführt werden kann. Die Säurenatur der Verbindung wird also wirklich erkennbar. Wäre ein Gemisch mit noch höherem Benzolgehalt oder an Stelle des Aethylalkohols Butyl- oder Amylalkohol verwandt worden, so würde wahrscheinlich eine weit grössere Differenz der bezüglichen Inversionsgeschwindigkeiten zu verzeichnen gewesen sein, da die zerspaltende Wirkung dieser Alkohole erheblich geringer und die Inversionsgeschwindigkeit in ihren Gemischen mit Benzol noch sehr viel grösser ist als beim Aethylalkohol.

II. a) Inversionsgeschwindigkeit in verschiedenen Alkoholen und in Alkohol-Benzolgemischen.

Die Inversionsgeschwindigkeit des Menthons in Gegenwart der Natriumverbindungen verschiedener Alkohole nimmt mit wachsendem Molekulargewicht der Alkohole sehr stark zu[1]); in normalem Oktylalkohol ist sie sechsmal grösser als in Methylalkohol. Diese Verschiedenheit scheint nicht so sehr durch die betreffenden Natriumverbindungen, als vielmehr durch die als Lösungsmittel dienenden Alkohole verursacht zu sein[2]). Der Einfluss des Lösungsmittels äussert sich hier also gerade in entgegengesetzter Richtung, wie er sich sonst bei den meisten Untersuchungen über Reaktionsgeschwindigkeiten zu erkennen gibt; die Geschwindigkeit nimmt mit abnehmender Dielektricitätskonstante des Lösungsmittels zu. Ein ähnliches Verhalten wird beobachtet, wenn man den Alkohol teilweise durch ein nicht dissociirendes Medium ersetzt[3]). Durch Zusatz von Benzol oder Aether zu den Alkoholatlösungen wird die Inversionsgeschwindigkeit des Menthons — bei Benzol unter anfänglicher nicht sehr erheblicher Abnahme bei geringeren Benzolmengen — mit wachsendem Gehalt der Lösungen an diesen schlecht dissociirenden Flüssigkeiten derart erhöht, dass sie in Lösungen, die nur noch wenige Prozente Alkohol enthalten, ein Vielfaches des Wertes in den reinen Alkoholen (in einem Gemisch von drei Teilen Methylalkohol und 97 Teilen Benzol zum Beispiel fast das Sechsfache der Geschwindigkeit in absolutem Methylalkohol) erreicht. Zur Illustration dieser Verhältnisse möge hier eine Tabelle[4]), welche die diesbezüglichen Versuche Tubandt's darstellt, wiedergegeben werden.

[1]) Liebigs Annalen 354; 267.
[2]) Tubandt. Annalen 354; 295.
[3]) Annalen 354; 272.
[4]) Annalen 354; 276.

Alkohol-Benzolgemische.

Methylalkohol		Aethylalkohol		Isobutylalkohol	
Benzol %	k+k, .10⁴	Benzol %	k+k, .10⁴	Benzol %	k+k, .10⁴
0	31	0	82	0	147
33,3	23	10	76	25	133
50	23	20	64	50	148
75	26	33,3	58	75	214
90	54	50	61	90	426
95	101	66,6	69	—	—
97	170	80	95	—	—
—	—	90	172	—	—
—	—	95	266	—	—

Diese Wahrnehmung, kombinirt mit der Tatsache, dass die Inversionsgeschwindigkeit in Gegenwart von Alkoholaten sowohl von der Anwesenheit von Neutralsalzen[1]), als auch von der Verdünnung[2]) ganz unabhängig ist, leitet zu der Annahme, dass die Inversion des Menthons nicht einfach als Ionenkatalyse betrachtet werden kann.[3])

[1]) Auch bei der Aetherbildung aus Natriumalkoholat und Jodalkyl ist der Einfluss von Neutralsalzen in absolut alkoholischer Lösung relativ sehr gering, während er in wässrigem Alkohol viel deutlicher zum Ausdruck kommt. Ich habe deshalb auch geprüft, ob sich bei der Inversion des Menthons vielleicht dieselbe Erscheinung konstatiren liesse. Das ist jedoch nicht der Fall: auch in Alkohol-Wassergemischen — ausgeführt wurden diese Versuche mit 60prozentigem Aethylalkohol — konnte ein Einfluss der Gegenwart von Neutralsalzen nicht konstatirt werden.

[2]) Bei sehr starken Verdünnungen nimmt die Geschwindigkeit sogar viel schneller ab, als der Konzentration des Alkoholates proportional.

[3]) Vergleiche auch das Verhalten des Menthons bei der Inversion in Alkohol-Wassergemischen. Liebigs Annalen 354; 283.

b) Aetherbildung aus Natriumalkoholat und Halogenalkyl in Alkohol-Benzolgemischen.

Das auffallende Verhalten des Menthons bei der Inversion durch Alkoholate in Alkohol Benzolgemischen liess es wünschenswert erscheinen, eine andere Reaktion in derartigen Gemischen, namentlich solchen mit hohen Benzolgehalten, zum Vergleich heranzuziehen. Ich wählte dazu die schon vielfach untersuchte Aetherbildung aus Natriumalkoholat und Halogenalkyl, also eine Reaktion, die sich durch ihr sonstiges Verhalten (namentlich hinsichtlich des Einflusses der Verdünnung und der Gegenwart von Neutralsalzen) als Reaktion zwischen Ionen charakterisirt.

Neben diesen Versuchen, die ich mit Jodmethyl und Natriummethylat beziehungsweise-aethylat in den verschiedenen Alkohol-Benzolgemischen ausführte, mögen hier zugleich auch einige Versuche über die Umsetzung von Jodmethyl mit den Natriumverbindungen einiger höherer Alkohole (Isobutyl-, und Isoamylalkohol) in absolut-alkoholischer Lösung angeführt werden.

Die Ausführung der Versuche geschah in folgender Weise: Von den stets unmittelbar vor den Versuchen mit grösster Sorgfalt frisch bereiteten circa 0,25-n Lösungen von Alkoholat und Jodmethyl wurden aequivalente Mengen in ein 250 ccm fassendes Kölbchen, das sich in einem Thermostaten befand, gegeben und mit dem bezüglichen Alkohol oder Alkohol-Benzolgemisch bis zur Marke aufgefüllt. Die Mengen der mit einander zu vermischenden Alkoholat- und Methyljodidlösungen wurden so gewählt, dass das Reaktionsgemisch nach dem Auffüllen zur Marke in Bezug auf Alkoholat und Jodmethyl stets genau 0,05-n waren. Die Versuchstemperatur betrug 20°, sämtliche Flüssigkeiten wurden sorgfältig auf diese Temperatur vorgewärmt. Natürlich wurde stets auch für Feuchtigkeitsabschluss gesorgt. Nachdem das Reaktionsgemisch mindestens 5 Minuten lang im Thermostaten gestanden hatte, wurden 50 ccm mittels Pipette herausgehoben, zu genau abgelesener Zeit zu überschüssiger 0,1-normaler

alkoholischer Salzsäure gegeben, wodurch die weitere Aetherbildung aufgehoben wurde, und die Salzsäure sodann mittelst 0,05-normaler Natriummethylatlösung zurücktitriert. Als Indikator diente Phenolphtaleïn.[1]) Die gleichen Manipulationen wurden nach Verlauf der in den Tabellen angegebenen, genau bestimmten Zeiträume wiederholt.

Die Geschwindigkeitskonstanten wurden nach der durch Integration aus der für bimolekulare Reaktionen geltenden Differentialgleichung erhaltenen Gleichung

$$k = \frac{1}{t} \cdot \frac{x}{(a-x) \cdot a}$$

berechnet, in welcher a die Anfangskonzentration (erste Ablesung (t = 0), x die zur Zeit t (Minuten) durch Aetherbildung verbrauchte Menge Alkoholat bedeuten.

Folgende Resultate wurden erhalten:

1. **Versuche in reinen Alkoholen.**

Methylat

t	a—x	x	k
0	a = 4,9448	—	—
60	4,8084	0,1364	956
180	4,5638	0,3810	938
270	4,3934	0,5514	940
361	4,2248	0,7200	955
			k = 94

Aethylat

t	a—x	x	k
0	a = 4,8016	—	—
60	4,3296	0,4720	3783
150	3,7542	1,0474	3872
240	3,5554	1,4462	3530
330	3,0262	1,7754	3701
			k = 372

Isobutylat

t	a—x	x	k
0	a = 4,8418	—	—
60	4,3224	0,5194	4136
180	3,5604	1,2814	4129
300	3,0390	1,8028	4095
360	2,8290	2,0128	4081
			k = 411

Isoamylat

t	a—x	x	k
0	a = 4,8442	—	—
60	2,2617	0,1604	2496
150	2,0522	0,3699	2481
270	1,8302	0,5919	2529
390	1,6460	0,7761	2496
			k = 250

[1]) Vergl. Liebigs Annalen 354; 261.

2. **Versuche in Alkohol-Benzolgemischen.**

Methylalk.-Benzol 90 : 10

t	a—x	x	k
0	a = 4,8790	—	—
180	4,5122	0,3668	925
270	4,3386	0,5404	945
390	4,1586	0,7204	910

k = 88

Methylalk.-Benzol 80 : 20

t	a—x	x	k
0	a = 4,9264	—	—
120	4,6894	0,2370	855
270	4,4024	0,5222	892
420	4,2442	0,6822	896

k = 93

Methylalk.-Benzol 70 : 30

t	a—x	x	k
0	a = 4,8624	—	—
90	2,3412	0,0900	878
180	2,2686	0,1726	869
300	2,1530	0,2782	886
420	2,0634	0,3678	874

k = 88

Methylalk.-Benzol 60 : 40

t	a—x	x	k
0	a = 4,6306	—	—
90	4,6306	0,1607	805
225	4,3940	0,3974	837
390	4,1560	0,6354	817

k = 82

Methylalk.-Benzol 40 : 60

t	a—x	x	k
0	a = 4,8534	—	—
300	2,1981	0,2286	715
390	2,1431	0,2836	728
480	2,0687	0,3580	743

k = 73

Methylalk.-Benzol 20 : 80

t	a—x	x	k
0	a = 4,9564	—	—
300	4,8216	0,1560	534
420	4,6032	0,3042	578

k = 55

Methylalk.-Benzol 6 : 95

t	a—x	x	k
0	a = 2,4428	—	—
300	2,3277	0,1151	337
480	2,2044	0,2384	461

k 36

Aethylalk.-Benzol 80 : 20

t	a—x	x	k
0	a = 4,8500	—	—
61	4,3702	0,4798	3710
150	3,8818	0,9682	3430
240	3,4626	1,3874	3427
360	3,0450	1,8050	3390

k = 349

Aethylalk.-Benzol 60 : 40

t	a—x	x	k
0	a = 4,9072	—	—
70	4,4448	0,4624	3028
190	3,8572	1,0500	2919
310	3,4036	1,5036	2904
430	3,0080	1,8992	2993

k = 296

Aethylalk.-Benzol 40:62,

t	a—x	x	k
0	a = 4,8400	—	—
60	4,6120	0,2280	1702
120	4,4032	0,4368	1708
240	4,0306	0,8094	1704
360	3,7364	1,1036	1696
			k = 170

Aethylalk.-Benzol 20:80

t	a—x	x	k
0	a = 4,8821	—	—
60	4,7550	0,1292	8973
180	4,5354	0,3488	875
300	4,3274	0,5568	878
420	4,0818	0,8024	956
			k = 88

Aethylalk.-Benzol 5:95

t	a—x	x	k
0	a = 5,0810	—	—
60	4,9846	0,0964	634
180	3,1538	1,9272	668
360	3,2270	3,8540	653
			k = 65

Zusammenstellung.

Reine Alkohole.

	k
Methylalkohol	95
Aethylalkohol	372
Butylalkohol	411
Amylalkohol	250

Alkohol-Benzolgemische.

% Alkohol	Methyl- k	Aethyl- k
100	95	372
90	93	—
80	80,1	349
70	87,7	—
60	82	296
40	73	170
20	55	88
5	36	65

Es fällt bei den Versuchen mit reinen Alkoholen als Lösungsmittel auf, dass die Reaktionsgeschwindigkeit mit wachsendem Molekulargewicht der Alkohole sich nicht regelmässig ändert, dass vielmehr, nachdem die Konstanten vom Methyl- zum Butylalkohol beträchtlich aufgestiegen sind, beim Amylalkohol plötzlich wieder ein sehr starker Abfall stattfindet. Auch der Propylalkohol, mit dem ich keine Versuche angestellt

habe, fällt nach den Untersuchungen von Conrad und Brückner[1]) aus der Reihe heraus, da er eine langsamere Reaktionsgeschwindigkeit bedingt als Aethylalkohol, für den die genannten Autoren, die grösste beschleunigende Wirkung ermittelten. Wie obige Versuche zeigen, wird Aethylalkohol in dieser Hinsicht vom Isobutylalkohol noch übertroffen. Es greifen bei diesen Umsetzungen also offenbar verschiedene Einflüsse derart durcheinander, dass eine regelmässige Anordnung der Konstanten nach dem Molekulargewicht der Alkohole nicht stattfindet. Welcher Anteil an der Verschiedenheit der Reaktionsgeschwindigkeiten bei diesen Versuchen der Wirkung der Alkoholate, welcher den als Lösungsmittel dienenden Alkoholen zugeschrieben werden muss, dürfte nicht leicht zu entscheiden sein. Die von Conrad und Brückner in dieser Richtung angestellten Versuche, welche Lösungen von Natriumphenolat auf Halogenalkyl in Methyl- und in Aethylalkohol aufeinander einwirken liessen, sodass also scheinbar in beiden Fällen dieselbe Reaktion, nur in verschiedenem Lösungsmittel stattfindet, können nicht ohne weiteres als beweisend angesehen werden, da die von ihnen gemachte Voraussetzung, dass Natriumphenolat durch die Alkohole keine Umsetzung erleidet, nicht zutrifft.[2]) Die hier bei den Alkohol-Benzolgemischen gemachten Beobachtungen sind ganz anderer Art als bei der Inversion des Menthons.[3]) Die Reaktionsgeschwindigkeit nimmt mit zunehmendem Benzolgehalt, also mit sich vermindernder Dissociationskraft der Lösungen ab, ganz wie es bei einer Reaktion zwischen Ionen erwartet werden musste. In Lösungen die neben Benzol nur noch 5% Methyl- bezüglich Aethylalkohol enthalten, beträgt die Reaktionsgeschwindigkeit nur etwa noch $^3/_8$ bezw. $^1/_6$ der in den reinen Alkoholen gemessenen Geschwindigkeiten. Man wird also umgekehrt auch in diesem ganz andersartigen Verhalten einer Ionenreaktion eine

---

[1]) Zeitschrift f. phys. Ch. 7. 279. 1891.

[2]) Tubandt, Annalen 354, 279. Vergl. auch die Versuche auf S. 17.

[3]) Vergleiche Seite 25.

Bestätigung der Auffassung erblicken dürfen, dass die Inversion des Menthons nicht ohne Weiteres als Ionenkatalyse angesprochen werden kann.

III. Inversionsgeschwindigkeit in Gemischen mehrerer Alkohole.

Ich unterlasse hier die Anführung der Einzelversuche und stelle nur die Mittelwerte der gefundenen Inversionsgeschwindigkeiten für die verschiedenen Versuchsreihen tabellarisch zusammen:

0,02-n Methylat + Aethylat.

% Methylakohol		% Aethylalkohol		k+k,
0	„	100	„	0,00820
20	„	80	„	0,00571
40	„	60	„	0,00473
50	„	50	„	0,00448
60	„	40	„	0,00384
80	„	20	„	0,00366
100	„	0	„	0,00310

0,02-n Methylat + Butylat.

% Methylalkohol		% Butylalkohol		k+k,
0	„	100	„	0,01490
20	„	80	„	0,00827
40	„	60	„	0,00541
50	„	50	„	0,00467
60	„	40	„	0,00423
80	„	20	„	0,00343
100	„	0	„	0,00310

0,02-n Methylat + Amylat.

% Methylalkohol		% Amylalkohol		k+k,
0	„	100	„	0,01620
20	„	80	„	0,00563
40	„	60	„	0,00490
60	„	40	„	0,00423
80	„	20	„	0,00355
100	„	0	„	0,00310

0,02-n Aethylat + Butylat.

% Aethylalkohol		% Butylalkohol		k+k,
0	„	100	„	0,01490
20	„	80	„	0,01141
40	„	60	„	0,01004
50	„	50	„	0,00886
60	„	40	„	0,00842
80	„	20	„	0,00830
100	„	0	„	0,00820

0,02-n Aethylat + Amylat.

% Aethylalkohol		% Amylalkohol		k+k,
0	„	100	„	0,01620
20	„	80	„	0,01140
40	„	60	„	0,00760
60	„	40	„	0,00630
70	„	30	„	0,00606
80	„	20	„	0,00591
90	„	10	„	0,00767
100	„	0	„	0,00820

0,02-n Butylat + Amylat.

% Butylalkohol		% Amylalkohol		k+k,
0	„	100	„	0,01620
20	„	80	„	0,01581
40	„	60	„	0,01535
50	„	50	„	0,01442
60	„	40	„	0,01423
80	„	20	„	0,01394
100	„	0	„	0,01490

Nach Messungen von Tjymstra[1]) ist die elektrische Leitfähigkeit der Lösungen von Natrium in Gemischen zweier Alkohole eine additive Eigenschaft und lässt sich, wenigstens für verdünnte Lösungen unter $^1/_{16}$-normal, aus den Leitfähigkeiten der reinen unvermischten Alkohole berechnen. Bei der Inversion des Menthons findet, wie man wohl auch im voraus annehmen durfte, ein solches additives Verhalten nicht statt. In sämtlichen auf ihre invertirende Wirkung untersuchten Lösungen wird ein nicht unbedeutendes Überwiegen des Einflusses des Alkohols mit kleinerem Molekulargewicht oder, was bei den angewandten Alkoholen gleichbedeutend ist, mit stärker sauren Eigenschaften, beobachtet. Und zwar kommt dieser überwiegende Einfluss in um so höherem Maasse zur Geltung, je grösser die Differenz der Aciditäten der beiden Alkohole ist. Die Verhältnisse liegen hier also ganz ähnlich wie bei den Alkohol-Wassergemischen.[2]) Deutlich geht aus den Versuchen auch hervor, dass bei Zusatz wachsender Mengen eines stärker sauren Alkohols die ersten Anteile eine relativ weit grössere Abnahme der Inversionsgeschwindigkeit bewirken als die weiter zugegebenen Mengen, während umgekehrt der schwächer saure Alkohol in kleineren Mengen einen verhältnismässig sehr geringen und für verschiedene Alkohole wenig verschiedenen Einfluss ausübt. Bei einem Gehalt von 20% Methylakohol wird in 0,02-n Lösung in Gemischen desselben mit Aethylalkohol die Inversionsgeschwindigkeit ungefähr um 30%; mit Isobutylalkohol um 44%, mit Isoamylalkohol um 65%, bei Zusatz weiterer 20% Methylalkohol um 42%, 64% und 70% der Werte in reinem Aethyl-, Butyl- und Amylalkohol erniedrigt. So kommt es, dass zum Beispiel in Amyl-Methylalkohol- und ebenso in Amyl-Aethylalkohol-Gemischen die Inversionsgeschwindigkeit fast durchweg kleiner ist, als in dem entsprechenden Butyl-Methyl-Alkohol- beziehungsweise Butyl-Aethyl-Alkohol-Gemischen, während sie doch in reinem Amylalkohol grösser ist als in Butylalkohol.

---

[1]) Zeitschrift für phys. Chem. 49; 351.

[2]) Annalen 354; 286.

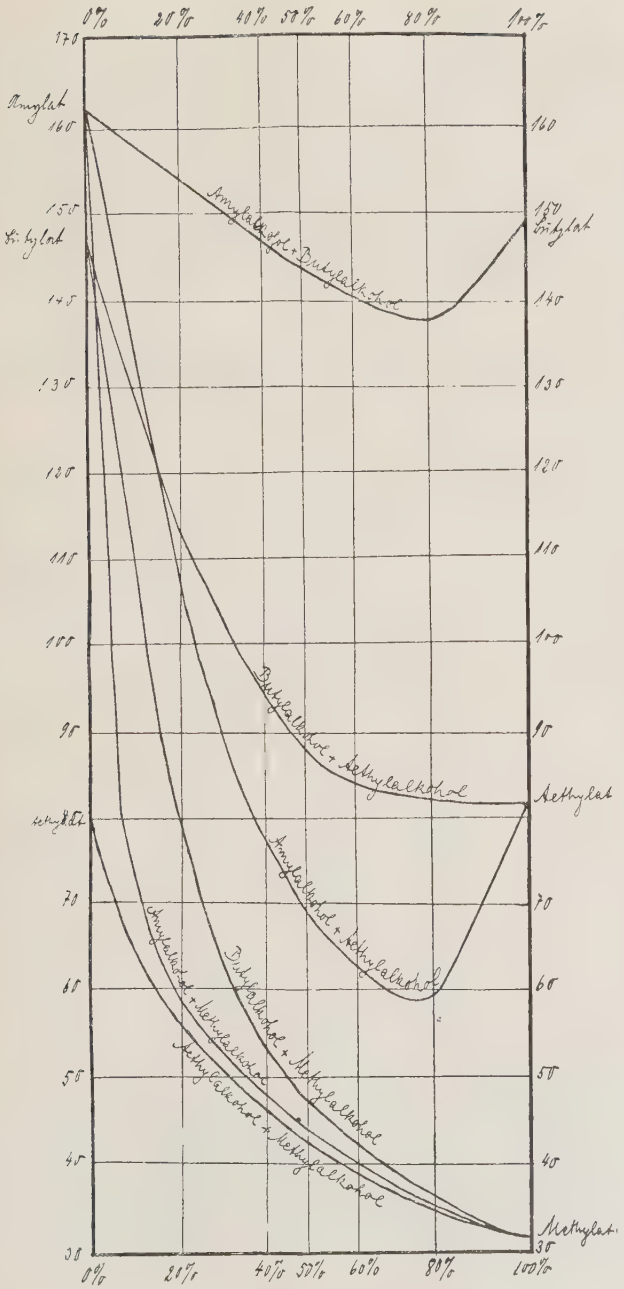
In Gemischen eines der drei Alkohole (Aethyl-, Isobutyl-, Isoamylalkohol) mit der gleichen Menge Methylalkohol ist die Inversionsgeschwindigkeit fast genau dieselbe und bleibt es ungefähr auch bei noch weiterer Zunahme des Methylalkohols bis 100%.

Besonders auffallend ist das Verhalten der Gemische von Amylalkohol mit Aethyl- beziehungsweise Butylalkohol. Hier tritt nämlich ein ähnliches Minimum auf wie es in Alkohol-Benzolgemischen[1]) beobachtet wurde und zwar bei beiden Versuchsreihen bei einem Gehalt der Alkoholgemische von etwa 80% Amylalkohol. Die Inversionsgeschwindigkeit ist hier um 28% und 7% der entsprechenden Werte in reinem Aethyl- beziehungsweise Butylalkohol erniedrigt. Diese Werte in den reinen Alkoholen werden erst wieder bei einem Gehalt von etwa 62% und 70% Amylalkohol in diesen Gemischen erreicht. Die graphische Darstellung der Versuche in Figur 1 lässt alle diese Verhältnisse übersichtlich hervortreten. (Seite 35.)

Eine weitere Diskussion dieser Versuche erscheint ebenso wie bei den Alkohol-Wassergemischen[2]) zur Zeit noch wenig aussichtsvoll. Zwar liegen hier die Verhältnisse insofern einfacher wie dort, als die verschiedenen Alkohole beim Vermischen miteinander nicht reagieren, wie Wasser und die Alkohole es tun. Es bleibt jedoch hier wie dort die Schwierigkeit bestehen, dass wir nicht wissen, in welcher Weise sich die Verteilung des Natriums zwischen den beiden Komponenten des Lösungsmittelgemenges vollzieht; und ebenso war es andererseits bisher noch unmöglich, eine klare Entscheidung darüber zu gewinnen, wie weit die Verschiedenheit der beobachteten Inversionsgeschwindigkeiten auf Rechnung der Verschiedenheit der Alkoholate, wie weit auf die der Lösungsmittel zu setzen ist.

Bei der Bestimmung der Inversionsgeschwindigkeit des Menthons in Lösung der verschiedenen Alkohole bei Gegenwart

[1]) Annalen 354; 276.
[2]) Annalen 354; 287.


0%
20%
40%
50%
60%
80%
100%
Amylat
Äthylat
Methylat
Amylalkohol + Butylalkohol
Butylalkohol + Methylalkohol
Amylalkohol + Methylalkohol
Butylalkohol + Methylalkohol
Methylalkohol + Methylalkohol

der Natriumverbindungen der letzteren wurde gefunden[1]), dass die Geschwindigkeitskonstanten ihrer Grösse nach sich in derselben Reihenfolge anordnen wie die Aciditäten der verschiedenen Alkohole und zwar so, dass dem Alkohol mit grösster Acidität die kleinste Inversionsgeschwindigkeit entspricht. In der Inversion des Menthons ist also eine neue Methode gegeben, die relative Stärke der Alkohole als Säuren zu bestimmen. Hierbei sind jedoch mehrwertige Alkohole der Untersuchung entzogen, da Menthon in ihnen unlöslich ist. Die obigen Versuche mit Gemischen mehrerer Alkohole zeigen den Weg an, auf dem es möglich sein wird, auch diese Verbindungen auf die Stärke ihrer sauren Eigenschaften zu prüfen.

Zu dem folgenden Versuche wurde Aethylenglycol mit dem gleichen Volumen Aethylalkohol vermischt, in diesem Gemisch ist Menthon leicht löslich; die Lösung ist in Bezug auf Natrium 0,02-normal.

Aethylalkohol + Glycol

t	x	k+k,
10	20	0,00172
30	58	173
50	92	171
80	139	173
150	225	168
180	262	173
210	281	161
270	329	165
330	363	162
∞	513	—

$k+k_1 = 0{,}0017$

In absolut. Aethylalkohol: $k+k_1 = 0{,}0082$

Es zeigt sich, dass die Inversionsgeschwindigkeit nach Zusatz von Aethylenglycol zu Aethylalkohol ausserordentlich stark herabgedrückt wird, weit stärker noch als z. B. durch Metyhlalkohol, sodass dem Glycol also eine erheblich grössere

[1]) Annalen 354; 263.

Acidität zugeschrieben werden muss als diesen beiden Alkoholen. Aethylenglycol besitzt bekanntlich eine sehr hohe dissociirende Kraft[1]), höher als Wasser; es sei daher auch hier mit Bezug auf unsere Anschauung über die Unabhängigkeit der Inversion des Menthons von der Ionenspaltung des Katalysators darauf hingewiesen, dass die beobachtete Reaktionsgeschwindigkeit gleichwohl erheblich kleiner ist, als in dem weit schlechter dissociirenden reinen Aethylalkohol.

IV. Kaliumalkoholat als Katalysator.

Während die elektrische Leitfähigkeit des Kaliumhydroxyds in wässriger Lösung die des Natriumhydroxyds nicht unerheblich[2]) übertrifft, verhalten sich beide bei der Verseifung von Estern als nahezu gleich starke Basen[3]); hinsichtlich ihrer racemisirenden Wirkung zum Beispiel auf Weinsäure[4]) erweist sich Kali sogar als schwächerer Katalysator als Natron. Die Ursachen dieses verschiedenartigen Verhaltens können noch nicht als völlig aufgeklärt betrachtet werden.[5]) Für absolut alkoholische Lösungen liegen einwandsfreie Untersuchungen für das Verhalten von Kalium- und Natriumalkoholaten in diesen verschiedenen Richtungen noch nicht vor. Conrad und Hecht fanden, dass bei der Verseifung von Benzoësäureester die Alkoholate beider Metalle keine merkbare Verschiedenheit zeigen, während bei der Aetherbildung aus Halogenalkyl und Kalium- beziehungsweise Natrium-Alkoholat die Reaktion mit ersterem schneller verläuft als mit letzterem. Das katalytische Verhalten der Alkoholate beider Metalle bei der Inversion des Menthons ist analog demjenigen der Hydroxyde bei den erwähnten

---

[1]) Walden, Zeitschrift für phys. Chem. 46, 108.

[2]) Kohlrausch und Holborn, Leitvermögen der Elektrolyte S. 158.

[3]) Reicher, Journ. für prakt. Chem. 33, 355.
Conrad und Hecht, Zeitschrift für phys. Chem. 3, 450.
Burgarsky, Zeitschrift für phys. Chem. 8, 411 u. a.

[4]) Meissner, Ber. 30, 1574.
Winther, Zeitschrift für phys. Chem. 56, 505, 725.

[5]) Winther, Zeitschrift für phys. Chem. 56. 780.

katalytischen Racemisirungen in wässriger Lösung. Die folgenden Inversionsversuche sind mit 0,02 normalen Lösungen von Kalium und Natrium in Methyl-, Aethyl-, Isobutyl- und Isoamylalkohol angestellt worden.

I. Methylalkohol.

1. Natriummethylat : 0,02-n

t	x	$(k+k,)_0$
15	26	0,00310
30	50	313
45	72	317
60	90	312
75	107	312
120	133	314
∞	257	—

$k+k, = 0,00313$

2. Kaliummethylat : 0,02-n

t	x	$k+k,$
15	50	0,00300
30	96	301
45	153	300
60	174	300
75	207	300
90	237	300
∞	512	—

$k+k, = 0,0030$

II. Aethylalkohol.

1. Natriumaethylat : 0,02-n

t	x	$(k+k,)_0$
15	58	0,00833
30	100	813
45	133	822
60	158	817
75	173	820
90	190	828
∞	232	—

$k+k, = 0,00822$

2. Kaliumaethylat 0,02-n

t	x	$k+k,$
10	36	0,00754
20	66	754
30	91	754
40	112	752
50	129	745
60	146	763
70	158	758
80	168	752
90	177	754
∞	224	—

$k+k, = 0,00755$

III. Butylalkohol.

1. Natriumbutylat : 0,02-n

t	x	$(k+k_1)_0$
10	78	0,0148
20	134	149
30	171	149
40	198	149
50	221	149
60	235	149
∞	270	—

$k+k_1 = 0{,}0149$

2. Kaliumbutylat : 0,02-n

t	x	$k+k_1$
5	69	0,01456
10	127	145_0
15	177	145_3
20	218	145_1
25	254	145
30	284	145_2
40	330	145_2
50	364	145_1
60	387	145_1
∞	448	—

$k+k_1 = 0{,}0145$

IV. Amylalkohol.

1. Natriumamylat : 0,02-n

t	x	$(k+k_1)_0$
15	90	0,0162
30	141	161
45	171	162
60	187	160
75	194	160
90	195	162
∞	209	—

$k+k_1 = 0{,}0162$

2. Kaliumamylat : 0,02-n

t	x	$k+k_1$
5	36	0,0155
10	66	155
15	91	155
20	112	155
25	130	156
30	144	155
40	166	154
50	182	154
∞	219	—

$k+k_1 = 0{,}0155$

Bei allen vier Versuchen erweist sich das Kaliumalkoholat gegenüber der entsprechenden Natriumverbindung als der schwächere Katalysator. Der Unterschied der Inversionsgeschwindigkeit ist zwar kein bedeutender — die Differenz der gemessenen Geschwindigkeiten erreicht für die untersuchten vier Alkohole den höchsten Wert beim Aethylalkohol mit etwa 9% der Geschwindigkeit für das bezügliche Natriumalkoholat — ist jedoch stets deutlich messbar.

V. Inversionsversuche mit Aethylmenthon.

Wir haben gelegentlich eine ganze Reihe dem Menthon mehr oder weniger nah verwandter Substanzen auf ihre Invertirbarkeit durch Basen und Säuren untersucht, jedoch keine einzige aufgefunden, die hinsichtlich der Leichtigkeit beziehungsweise Messbarkeit der Geschwindigkeit ihrer Umlagerung auch nur entfernt mit dem Menthon verglichen werden könnte. Im folgenden mögen einige Beobachtungen Erwähnung finden, die wir bei solchen Versuchen am Aethyl-Menthon gemacht haben, und welch letztere in der Hoffnung unternommen wurden, eine Substanz mit erheblich grösserem Drehungs- beziehungsweise Invertirungswinkel aufzufinden und dadurch möglicherweise die Empfindlichkeit und Schärfe der Inversionsmethode zu erhöhen.

Das Aethylmenthon wurde dargestellt nach den Angaben von Haller[1]) und Martine[2]), indem ich Natriumamid auf Menthon[3]) in absolut aetherischer Lösung einwirken und die dabei erhaltene Natriumverbindung sich mit der berechneten Menge Jodaethyl umsetzen liess. Das auf diesem Wege erhaltene Aethylmenthon zeigte nach der Befreiung von nicht verwandeltem Menthon mittels Bisulfit im 1 dcm Rohr in Bezug auf Natriumlicht die Drehung α + 64,10°. Mehrprozentige Lösungen von Natriumalkoholat und Schwefelsäure liessen selbst nach mehreren Tagen keine Einwirkung auf das Drehvermögen der so erhaltenen Verbindung erkennen. Da es nach der Darstellung dieses Präparates nicht ausgeschlossen schien, dass hier ein nicht weiter invertirbares Gleichgewichtsgemisch mehrerer optisch aktiver Isomerer vorlag, suchte ich eine stärker drehende und dann vielleicht leichter invertirbare Verbindung dadurch zu erhalten, dass ich die Substanz in der Kälte mit konzentrirter Schwefelsäure

[1]) Comptes rendus de l' Acad. des Sc. 138. 1139—1142.

[2]) Martine. Centralblatt 1904. 2, 1043 und Ann. chim. phys. [8] 3 49—144.

[3]) Benutzt wurde hierzu das aus den Invertirungsversuchen mit Alkoholat hervorgegangene, schwach rechtsdrehende Gleichgewichtsgemisch von Links- und Rechtsmenthon.

behandelte, wobei ähnlich verfahren wurde, wie Beckmann[1]) bei der Darstellung von Rechtsmenthon aus Linksmenthon oder Menthongemischen verfährt. Ich gab also das Aethylmenthon langsam zu gefrorener konzentrirter Schwefelsäure, liess nach dem Schmelzen das Gemisch vorsichtig auf feingestossenes Eis tropfen, ätherte aus, trocknete und fraktionirte im Vacuum. Auf diese Weise erhielt ich ein Präparat, das in der Tat stärker nach rechts drehte, es wurde gefunden im 1 dcm Rohr $\alpha = 80{,}72^0$, woraus sich ergibt (s = 0,9200.):

$$[\alpha]_{20}^{D} = + 87^0{,}70',$$

also eine Rechtsdrehung, welche die von Martine für Aethylmenthon angegebene — $[\alpha]_{20}^{D} = 82^0{,}32'$ — nicht unerheblich übertrifft.

0,02-n Natriumaethylat führte nun auch sofort eine geringe Abnahme des Drehvermögens dieses Aethylmenthonpräparates herbei, jedoch nur um einige Zehntel Grad; und ich halte es für sehr wahrscheinlich, dass diese Abnahme auf das Vorhandensein geringer Mengen von Rechtsmenthon zurückzuführen sein wird, die durch Behandeln mit Natriumbisulfit nicht vollständig aus dem Aethylmenthon entfernt worden waren. Das Aethylmenthon selbst erleidet durch Behandeln mit verdünnten Lösungen von Alkoholat keine Inversion von messbarer Geschwindigkeit; die Einführung einer Alkylgruppe in das Molekül des Menthons hat also den vollständigen Verlust der leichten Invertirbarkeit desselben zur Folge.

Zusammenfassung.

1) Für die alkoholytische Zerlegung von Salzen in Lösung der verschiedenen Alkohole — untersucht wurden methyl-, aethyl-, isobutyl- und isoamylalkoholische Lösungen — gilt dasselbe Massenwirkungsgesetz wie für die Hydrolyse in wässriger Lösung.

$$\frac{C_{\text{Säure}} \cdot C_{\text{Base}}}{C_{\text{Salz}}} = \text{Konst.};$$

den Alkoholen, selbst so schlecht dissociirenden wie Amyl-

[1]) Annalen 250, 334.

alkohol, muss also, ebenso wie dem Wasser, eine genau definirte Dissociation in die Ionen $H^{\cdot}$ und $O\,C\,H'_3$, $O\,C_2\,H'_5$ und so weiter zugeschrieben werden.

Die „alkoholytische Konstante" für ein und dasselbe Salz nimmt mit wachsendem Molekulargewicht der Alkohole ab.

Zusatz von indifferenten Flüssigkeiten wie Benzol zu den absolut-alkoholischen Lösungen vermindert die alkoholytische Wirkung des Alkohols; der Grad der Alkoholyse ist auch in solchen Alkohol-Benzolgemischen mit Hilfe der Inversion des Menthons messbar. In Alkolol-Benzolgemischen lässt sich der Säurecharakter auch solcher Verbindungen mit sehr schwach sauren Eigenschaften ermitteln, deren Salze in absolutem Alkohol vollständige Zerlegung erleiden (Acetanilid).

2) Die Geschwindigkeit der Aetherbildung aus Halogenalkyl und Natriumalkoholaten in Alkolhol-Benzolgemischen, einer Reaktion zwischen Ionen, nimmt mit wachsendem Benzolgehalt der Lösungen ab, die Inversionsgeschwindigkeit des Menthons nimmt dagegen im gleichen Falle zu.

3) Bei der Inversion des Menthons durch Natriumalkoholate in Gemischen mehrerer Alkohole überwiegt der Einfluss des Alkohols mit niedrigerem Molekulargewicht. In Mischung mit einwertigen Alkoholen lässt sich die relative Stärke auch mehrwertiger Alkohole als Säuren, in denen Menthon nicht löslich ist, ermitteln. Aethylenglycol besitzt erheblich stärker saure Eigenschaften als Aethylalkohol.

4) Kaliumalkoholate wirken auf Menthon schwächer invertirend ein als die bezüglichen Natriumverbindungen.

5) Einführung einer Alkylgruppe in das Molekül des Methon hat den Verlust der leichten Invertirbarkeit zur Folge.

Lebenslauf.

Ich, Karl Mohs, evangelischer Konfession, wurde am 7. Mai 1882 als Sohn des Grubenbesitzers Dr. Richard Mohs zu Schönebeck a. d. Elbe geboren. Von Ostern 1889 bis Ostern 1894 besuchte ich das dortige Realprogymnasium, dann die Oberrealschule der Franckeschen Stiftungen hierselbst. Ostern 1901 bezog ich mit dem Zeugnis der Reife zunächst die Universität Jena, um Chemie zu studieren. Seit Ostern 1903 setzte ich meine Studien in Halle fort. Am 10. Mai 1905 bestand ich das Verbandsexamen. In den letzten Semestern war ich mit der Ausführung dieser Arbeit beschäftigt. Am 19. Dezember 1907 bestand ich das Examen rigorosum. Während meines Studiums besuchte ich die Vorlesungen und praktischen Übungen folgender Herren Professoren und Dozenten:

in Jena: Knorr, Winkelmann, Gutzmer, Wolff, Anton, Weber, Wilhelm, Auerbach, Anton, Dinger, Scheler,

in Halle: Volhard, Vorländer, Dorn, Vaihinger, Uphues, Ebbinghaus.

Ihnen allen spreche ich an dieser Stelle meinen wärmsten Dank aus.